

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-211860

(43) 公開日 平成9年(1997)8月15日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F 7/027	5 1 5		G 03 F 7/027	5 1 5
C 08 F 299/02	MRV		C 08 F 299/02	MRV
C 08 G 59/14	NHF		C 08 G 59/14	NHF
59/42	NHY		59/42	NHY
C 09 D 11/10	PTR		C 09 D 11/10	PTR

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-42233	(71) 出願人	000004086 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)2月6日	(72) 発明者	横島 実 茨城県取手市井野台4-6-32

(72) 発明者 大久保 哲男
山口県宇部市大字中野開作92
(72) 発明者 笹原 数則
山口県下関市長府印内町11-15-401

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、レジストインキ樹脂組成物及びこれらの硬化物

(57) 【要約】

【課題】組成物は、現像性、光感度等に優れ、その硬化物は耐屈曲性等に優れた特性を持った樹脂組成物及びその硬化物を提供する。

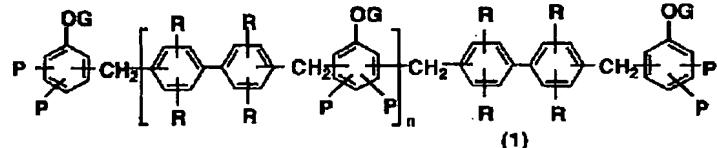
【解決手段】特定の構造を有する不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A)を含むことを特徴とする樹脂組成物及びその硬化物。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】式(1)



(式中、nは平均値を示し0～10の数を示す。P, Rは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～8のアルキル基、アリール基のいずれかを表し個々のP, Rはお互いに同一であっても異なってもよい。Gはグリシンジル基を表す。)で示されるエポキシ樹脂(a)と不飽和基含有モノカルボン酸(b)の反応物(B)と多塩基性カルボン酸無水物(c)との反応物である不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A)を含むことを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】請求項1記載の不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A)を含むことを特徴とするレジストインキ樹脂組成物。

【請求項3】請求項1又は請求項2記載の樹脂組成物の硬化物。

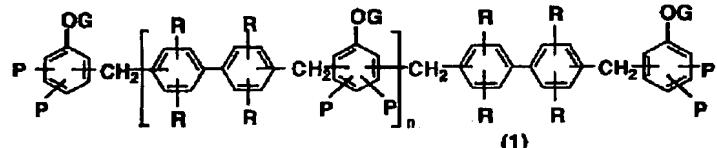
【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性、感光性に優れた特定のビフェニル構造を有する不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂を含有する新規な樹脂組成物及びその硬化物に関するものである。本発明の組成物及びその硬化物は、熱的、化学的安定性などに優れた高分子材料として種々の用途に供することができる。代表的には、プリント配線板用レジストインキ樹脂組成物及びその硬化物に関するものである。

(0002)

【從來の技術】近年、省資源、省エネルギー、作業向上、生産性向上などの理由により各種分野において紫外線硬化型組成物が多用されてきている。プリント配線基板加工分野においても同様の理由により、ソルダーレジストインキ、マーキングインキ、液状レジストインキなど種々のレジストインキが從来の熱硬化型から紫外線硬化型へと移行してきている。



〔0008〕(式(1)中、nは平均値を示し0~10の数を示す。P, Rは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~8のアルキル基、アリール基のいずれかを表し個々のP, Rはお互いに同一であっても異なっていてもよい。Gはグリシジル基を表す。)と不飽和基含有モノカ

化型へと移行してきている。その中でもソルダーレジストインキは、いち早く紫外線硬化型へと移行した。

【0003】プリント配線基板のレジストパターン形成法には、スクリーン印刷法が多く用いられてきたが、かかるスクリーン印刷法によるときには、多くの場合、印刷時のブリード、にじみ、或いはダレといった現像が発生し、これがために最近のプリント配線基板の高密度化に対応しきれなくなっている。こうした課題を解決するために、ドライフィルム型のソルダーレジストや、液状で現像可能なレジストインキも提案され使用されているが、ドライフィルム型のソルダーレジストの場合、熱圧着の際に気泡を生じ易く、耐熱性や密着性にも不安があり、また高価格であるなどの問題がある。一方、液状レジストインキで現在市販されているものは、有機溶剤や希アルカリ水溶液で現像するものがあるが、有機溶剤を使用するものは、大気汚染の問題の他、溶剤が高価な上、硝化物の耐溶剤性、耐酸性にも問題がある。

【0004】又、希アルカリ水溶液で現像出来るものは、可とう性を耐え難い性が不十分等の問題がある。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高耐
30 熱性、希アルカリ水溶液での現像性、屈曲性、感光性な
どを有する各種高分子材料の架橋剤などの機能性高分子
材料となりうる樹脂組成物、レジストインキ樹脂組成物
及びこれらの硬化物を提供するものである。

[0006]

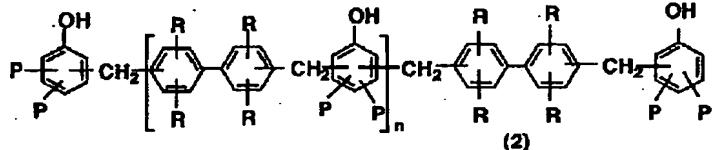
【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、式(1)で示されるエポキシ樹脂(a)と

[0007]

【化2】

ルボン酸 (b) の反応物 (B) と多塩基性カルボン酸無水物 (c) との反応物である不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂 (A) を含むことを特徴とする樹脂組成物、レジストオインキ樹脂組成物及びこれらの硬化物に関する。

【発明の実施の形態】本発明では、前記、不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A)を使用する。不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A)は、前記式(1)で示されるエポキシ樹脂(a)と不飽和基含有モノカルボン酸(b)の反応物(B)と多塩基性カルボン酸無水物(c)とを*

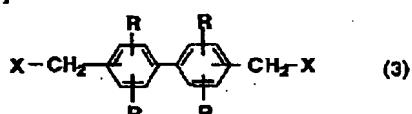


【0012】(式中、n、P、Rは式(1)におけるのと同じ意味を表す。)で表される化合物とエビハロヒドリンとの反応をアルカリ金属水酸化物の存在下で行うとにより得ることができる。

【0013】式(2)で表される化合物は例えば式(3)

【0014】

【化4】



【0015】(式中、Xはハロゲン原子、水酸基、低級アルコキシ基を表す。Rは式(1)におけるのと同じ意味を表す。)で表される化合物とフェノール類とは酸触媒の存在下で縮合反応させることにより得ることができる。

【0016】式(3)のXにおいてハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子などが、低級アルキル基としてはメチル基、エチル基、t-ブチル基などが、低級アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基などがそれぞれ好ましい基として挙げられる。ここでフェノール類とはフェノール性水酸基を1分子中に1個有する芳香族化合物が該当し、用いられる具体例としては、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、n-ブロビルフェノール、イソブチルフェノール、t-ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、キシレノール、メチルブチルフェノール、ジ-t-ブチルフェノール等を代表例とするアルキルフェノールの各種o-、m-、p-異性体、またはビニルフェノール、アリルフェノール、プロペニルフェノール、エチニルフェノールの各種o-、m-、p-異性体、またはシクロベンチルフェノール、シクロヘキシルフェノール、シクロヘキシルクレゾール等を代表例とするシクロアルキルフェノール、またはフェニルフェノールなどの置換フェノール類が挙げられる。これらのフェノール類は1種類あるいは2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0017】上記縮合反応を行う場合、フェノール類の使用量は式(3)で表される化合物1モルに対して好ま

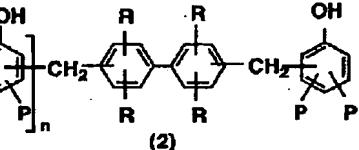
*反応させることにより得ることができる。

【0010】前記、式(1)で示されるエポキシ樹脂

(a)は、例えば、式(2)

【0011】

【化3】



しくは0.5~20モル、特に好ましくは2~15モルである。

【0018】上記縮合反応においては酸触媒を用いるのが好ましく、酸触媒としては種々のものが使用できるが、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、シュウ酸、三弗化ホウ素、無水塩化アルミニウム、塩化亜鉛などが好ましく、特にp-トルエンスルホン酸、硫酸、塩酸が好ましい。これら酸触媒の使用量は特に限定されるものでは

20ないが、式(3)で表される化合物の0.1~30重量%用いるのが好ましい。

【0019】上記縮合反応は無溶剤下で、あるいは有機溶剤の存在下で行うことができる。有機溶剤を使用する場合の具体例としてはトルエン、キシレン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられる。有機溶剤の使用量は仕込んだ原料の総重量に対して50~300重量%が好ましく、特に100~250重量%が好ましい。反応温度は40~180°Cの範囲が好ましく、反応時間は1~8時間が好ましい。

30【0020】反応終了後、中和処理或は水洗処理を行って生成物のpH値を3~7好ましくは5~7に調節する。水洗処理を行う場合は水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、アンモニア、リン酸二水素ナトリウムさらにはジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、アニリン、フェニレンジアミンなどの有機アミンなど様々な塩基性物質等を中和剤として用いて処理してもよい。また水洗処理の場合は常法にしたがって行えばよい。例えば反応混合物中に上記中和剤を溶解した水を加え分液抽出操作をくり返す。

40【0021】中和処理を行った後、減圧加熱下で未反応のジヒドロキシベンゼン類及び溶剤を留去し生成物の濃縮を行い、式(2)で表される化合物を得ることが出来る。

【0022】式(2)で表される化合物から本発明のエポキシ樹脂を得る方法としては公知の方法が採用できる。例えば前記で得られた式(2)で表される化合物と過剰のエビクロロヒドリン、エビプロムヒドリン等のエビハロヒドリンの溶解混合物に水酸化ナトリウム、水酸

化カリウム等のアルカリ金属水酸化物をあらかじめ添加し、または添加しながら20～120°Cの温度で1～10時間反応させることにより本発明のエポキシ樹脂を得ることが出来る。

【0023】本発明のエポキシ樹脂を得る反応において、アルカリ金属水酸化物はその水溶液を使用してもよく、その場合に該アルカリ金属水酸化物の水溶液を連続的に反応系内に添加すると共に減圧下、または常圧下連続的に水及びエビハロヒドリンを留出させ、更に分液し水は除去しエビハロヒドリンは反応系内に連続的に戻す方法でもよい。

【0024】また、式(2)で表される化合物とエビハロヒドリンの溶解混合物にテトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムプロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、等の4級アンモニウム塩を触媒として添加し50～150°Cで1～5時間反応させて得られる式(2)の化合物のハロヒドリンエーテル化物にアルカリ金属水酸化物の固体または水溶液を加え、再び20～120°Cの温度で1～10時間反応させ脱ハロゲン化水素(閉環)させる方法でもよい。

【0025】通常これらの反応において使用されるエビハロヒドリンの量は式(2)で表される化合物の水酸基1当量に対し通常1～20モル、好ましくは2～10モルである。アルカリ金属水酸化物の使用量は式(2)で表される化合物の水酸基1当量に対し0.8～1.5モル、好ましくは0.9～1.1モルである。更に、反応を円滑に進行させるためにメタノール、エタノールなどのアルコール類の他、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒などを添加して反応を行うことが好ましい。

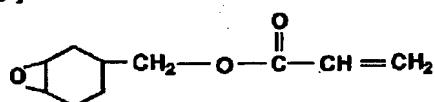
【0026】アルコール類を使用する場合、その使用量はエビハロヒドリンの量に対し2～20重量%、好ましくは4～15重量%である。また非プロトン性極性溶媒を用いる場合はエビハロヒドリンの量に対し5～100重量%、好ましくは10～90重量%である。

【0027】これらのエポキシ化反応の反応物を水洗後、または水洗無しに加熱減圧下、110～250°C、圧力10mmHg以下でエビハロヒドリンや他の添加溶媒などを除去する。また更に加水分解性ハロゲンの少ないエポキシ樹脂とするために、得られたエポキシ樹脂を再びトルエン、メチルイソブチルケトンなどの溶剤に溶解し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液を加えて反応を行い閉環を確実なものにすることができる。この場合アルカリ金属水酸化物の使用量はエポキシ化に使用した式(2)で表される化合物の水酸基1当量に対して好ましくは0.01～0.3モル、特に好ましくは0.05～0.2モルである。反応温度は50～120°C、反応時間は通常0.5～2時間である。

【0028】反応終了後、生成した塩をろ過、水洗などにより除去し、更に、加熱減圧下トルエン、メチルイソブチルケトンなどの溶剤を留去することによりエポキシ樹脂(a)が得られる。反応物(B)は、前記方法で製造したエポキシ樹脂(a)と不飽和基含有モノカルボン酸(b)を反応させて得ることができる。不飽和基含有モノカルボン酸(b)の具体例としては、例えば、アクリル酸、アクリル酸の二量体、メタクリン酸、β-アスチリルアクリル酸、β-フルフリルアクリル酸、クロトン酸、α-シアノ桂皮酸、桂皮酸および飽和又は不飽和二塩基酸無水物と1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート誘導体との反応物である半エステル類、あるいは飽和または不飽和二塩基酸と不飽和基含有モノグリシジル化合物との反応物である半エステル類が挙げられる。半エステル類は、例えば無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水イタコン酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸等の飽和および不飽和二塩基酸無水物と、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロビル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ベンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールベンタ(メタ)アクリレート、フェニルグリシジルエーテルの(メタ)アクリレート等の1分子中に1個の水酸基を有する(メタ)アクリレート誘導体類とを等モルで反応させて得られる半エステル類あるいは、飽和または不飽和二塩基酸(例えば、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、イタコン酸、フマル酸等。)と不飽和基含有モノグリシジル化合物(例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、

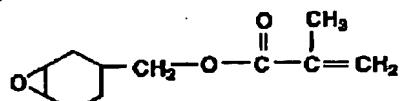
【0029】

【化5】



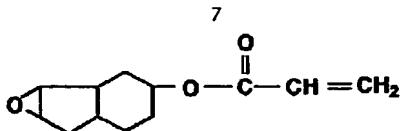
【0030】

【化6】



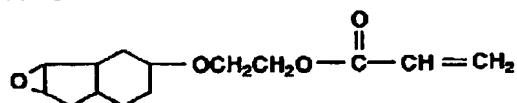
【0031】

【化7】



【0032】

【化8】



【0033】等。)を等モル比で反応させて得られる半エステル等である。これらのモルカノボン酸(b)は単独または混合して用いることができる。特に好ましいモノカルボン酸は、アクリル酸である。

【0034】エポキシ樹脂(a)と不飽和基含有モノカルボン酸(b)との反応において、エポキシ樹脂のエポキシ基の1当量に対して不飽和基含有モノカルボン酸を好ましくは約0.1~1.5当量となる比で反応させる。

【0035】反応時に、希釈剤(C)としてメチルエチルケトン、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ソルベントナフサ等の溶剤類、又は、カルビトール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、トリメチロールブロバントリ(メタ)アクリレート、ベンタエリスリトルトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールブロバンテトラ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトルベンタ及びヘキサ(メタ)アクリレート等の反応性单量体類等を使用するのが好ましい。

【0036】更に、反応を促進するために触媒(例えば、トリエチルアミン、ベンジルメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、トリフェニルスチビン、トリフェニルfosfin等)を使用するのが好ましく、該触媒の使用量は、反応原料混合物に対して、好ましくは、0.1~10重量%、特に好ましくは、0.3~5重量%である。

【0037】反応中の重合を防止するために、重合防止剤(例えば、メトキノン、ハイドロキノン、フェノチアシン等)を使用するのが好ましく、その使用量は、反応原料混合物に対して好ましくは、0.01~1重量%、特に好ましくは0.05~0.5重量%である。反応温度は好ましくは60~150°C、特に好ましくは、80~120°Cである。又、反応時間は好ましくは5~60時間、特に好ましくは10~50時間である。

【0038】次に、不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A)は、前記、エポキシ樹脂(a)と前記、不飽和基含有モノカルボン酸(b)との反応物(B)中の水酸基と多塩基性カルボン酸無水物(例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フ

タル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水ヘッド酸等)とを反応させて得ることができる。前記反応は、前記反応物(B)中の水酸基に対して、水酸基1当量あたり、前記の酸無水物の好ましくは0.05~1.00当量を反応させる。反応温度は、60~150°C特に好ましくは80~100°Cである。不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A)の酸価(mqKOH/g)は、30~150が好ましく、特に好ましくは50~120である。また重量平均分子量(GPC

10 (ゲル浸透クロマトグラフィーで測定)以下同じ)は通常500~50000、好ましくは1000~30000である。本発明の組成物に含まれる不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂の量は、組成物中10~90重量%が好ましく、特に20~80重量%が好ましい。

【0039】本発明の組成物には、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、トリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌレート等のエポキシ化合物、これらエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸の反応物であるエポキシ(メタ)アクリレート類及び/又は希釈剤(C)として、前記した溶剤や反応性单量体類を含有させることができる。これらの使用量は、不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂100重量部に対して、0~100重量部が好ましい。

【0040】上記エポキシ化合物を使用する場合には、エポキシ樹脂硬化剤(例えば、ジシアンジアミド及びその誘導体、イミダゾール化合物、トリアジン化合物、ウレア化合物、芳香族アミン、ポリフェノール化合物及び光カチオン重合触媒等)を1種又は2種以上混合して用いることが出来る。エポキシ樹脂硬化剤を用いる場合、その使用量は、前記エポキシ化合物100重量部当り、0.5~50重量部が好ましい。

【0041】本発明の組成物を硬化して硬化物を得る方法としては、電子線、紫外線及び熱による硬化法があるが、紫外線で硬化し、更に必要により熱で硬化するのが好ましい。紫外線で硬化する場合には、光重合開始剤を使用する。光重合開始剤としては、公知のどのような光重合開始剤でも使用することができるが、配合後の貯蔵安定性の良いものが望ましい。

40 【0042】その様な光重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン、ベンジル、ベンゾイソメチルエーテル、ベンゾイソイソブロビルエーテル、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-ブロバン-1-オン、N,N-ジメチルアミノアセトフェノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロア

ントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-アミノアントラキノン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、アセトフェノンジメチルケタール、ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーズケトン等を挙げることができる。これらは、単独或いは2種以上を組合せて用いることができる。

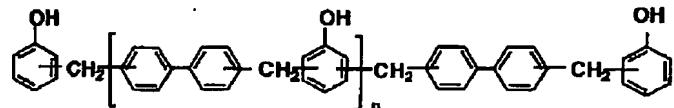
【0043】更に、かかる光重合開始剤は、N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、トリエタノールアミン、トリエチルアミンの様な公知慣用の光増感剤の単独あるいは2種以上と組合せて用いることができる。好ましい組合せは、2, 4-ジエチルチオキサントンや2-イソプロピルチオキサントンとN, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステルとの組合せ、2-メチル-2-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノーブロバン-1-オン(チバ・ガイギー社製、イルガキュア-907)と2, 4-ジエチルチオキサントンや2-イソプロピルチオキサントンの組合せ等である。

【0044】光重合開始剤の使用割合は、前記不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂100重量部当り、0~50重量部が好ましく、特に好ましくは、4~35重量部である。

【0045】本発明の組成物は、更に、無機充填剤、例えば、タルク、シリカ、アルミナ、硫酸バリウム、酸化マグネシウム等や着色顔料として、シアニングリーン、シアニンブルー等を添加することが出来る。又、更に、必要に応じて、ヘキサメトキシメラミン、ヘキサブトキシメラミン等のメラミン樹脂、アエロジルなどのチキソトロビー剤、シリコーン、フッ素系ポリマー、アクリル共重合体等のレベリング剤、消泡剤、紫外線、吸収剤、酸化防止剤、重合禁止剤等を添加することもできる。

【0046】本発明の組成物は、配合成分を好ましくは前記の割合で配合し、ロールミル等で均一に混合することにより得られる。本発明の組成物は常法に従い次のようにして硬化することによりその硬化物が得られる。即ち紫外線で硬化し、更に必要により熱で硬化して硬化物とすることができる。熱で硬化する場合、加熱温度は120~170°Cが好ましく、加熱時間は30分~2時間が好ましい。

【0047】本発明の組成物をソルダーレジスト樹脂組*



(5)

【0054】で表される化合物であることが確認され

*成物として用いる場合、例えば次のようにして硬化し、硬化物を得る。即ち、プリント配線板にスクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、カーテンフローコート法等の方法により10~100 μmの膜厚で本発明の樹脂組成物を塗布し、塗膜を60~80°Cで乾燥させた後、ネガフィルムを塗膜に直接接触させ、次いで紫外線を照射し、さらに0.5~2%炭酸ソーダ水溶液や0.5~1%の苛性ソーダ水溶液又は苛性カリ水溶液等のアルカリ水溶液で、塗膜の未照射部分を溶解

10 除去した後、120~170°Cで30分~1時間加熱硬化することにより硬化膜が得られる。

【0048】本発明の組成物は、液状レジストインキ樹脂組成物として有用であるが、更に絶縁塗料、カラーフィルターの保護膜、印刷インキ、レンズ、接着剤やコーティング剤等としても好適なものである。本発明の樹脂組成物は現像性及び硬化物の硬度、屈曲性、半田耐熱性、耐熱性、耐アルカリ性、耐金メッキ性等に優れている。

【0049】

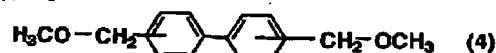
20 【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明する。なお、合成例及び実施例中の部は、重量部である。

(エポキシ樹脂(a)の合成例)

【0050】(合成例1)下記式(4)

【0051】

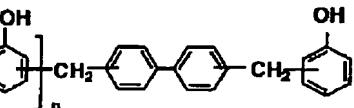
【化9】



【0052】で表される化合物242部、フェノール230 82部を仕込み、室温下窒素を吹き込みながら攪拌した。p-トルエンスルホン酸(1水和物)2.8部を発熱に注意しながら液温が50°Cを超えないようにゆっくり添加した。その後、油浴中で110°Cまで加熱し2時間反応させた。反応終了後、更にメチルイソブチルケトン1000mlを加え、分液ロートに移し水洗した。洗浄水が中性を示すまで水洗後有機層から溶媒及び未反応物を加熱減圧下に除去し、軟化点が108°Cの樹脂状化合物299部を得た。この化合物について溶媒にテトラヒドロフランを用いてGPC分析、マススペクトル(FAB-MS)分析によって分析した結果、この化合物は下記式(5)

【0053】

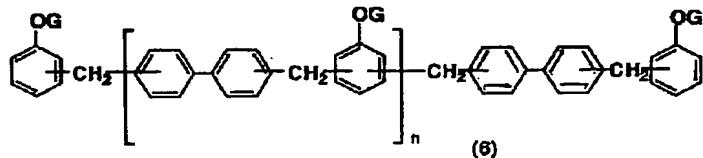
【化10】



【0054】で表される化合物であることが確認され50 た。GPC分析の結果から水酸基当量を算出すると22

8 g / eq となった。また n の平均値は 2.1 であった。

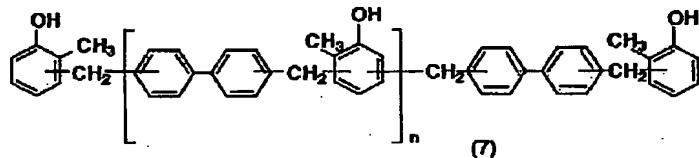
【0055】ついで、温度計、冷却管、攪拌機を取り付けたフラスコに窒素ガスバージを施しながら上記反応で得られた化合物 228 部、エピクロロヒドリン 370 部、ジメチルスルホキシド 92.5 部を仕込み溶解させた。更に 50 °C に加熱しフレーク状水酸化ナトリウム（純分 9.9%）40.4 部を 90 分かけて分割添加し、その後更に 60 °C で 2 時間、70 °C で 1 時間反応させた。反応終了後、130 °C で加熱減圧下ジメチルスルホキシド *10



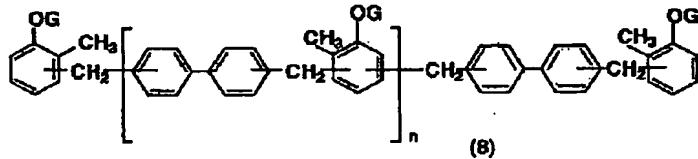
【0058】（式中、G はグリシジル基を表し、n の平均値は 2.1 である。）で表されるエポキシ樹脂（a-1）を得た。得られたエポキシ樹脂（a-1）の軟化点は 85.3 °C、エポキシ当量は 295 g / eq であった。

【0059】合成例 2

フェノールの代わりに o-クレゾール 432 部を用いた※



【0061】で表される化合物であることが確認された。GPC 分析の結果から水酸基当量を算出すると 22.9 g / eq となった。また n の平均値は 1.1 であった。次いで式（7）で表される化合物 229 部を用いた★



【0063】（式中、G はグリシジル基を表し、n の平均値は 1.1 である。）で表されるエポキシ樹脂（a-2）273 部を得た。得られたエポキシ樹脂（a-2）の軟化点は 82.2 °C、エポキシ当量は 293 g / eq であった。

【0064】（不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂の合成例）

合成例 3

合成例 1 で得たエポキシ樹脂（a : 1）295 部、アクリル酸 72.0 部、メチルハイドロキノン 0.28 部及びカルビトールアセテート 138.5 部、ソルベントナ

* キシド及びエピクロロヒドリンを留去し、残留物に 5.6 部のメチルイソブチルケトンを加え溶解した。

【0056】更にこのメチルイソブチルケトンの溶液を 7.0 °C に加熱し 30 重量% の水酸化ナトリウム水溶液 10 部を添加し 1 時間反応させた後、水洗を 3 回繰り返し pH を中性とした。更に水層は分離除去し、ロータリエバボレーターを使用して油層から加熱減圧下メチルイソブチルケトンを留去し、下記式（6）

【0057】

【化 11】

※以外は合成例 1 と同様に反応を行い軟化点が 101.5 °C の樹脂状化合物 337 部を得た。この化合物について溶媒にテトラヒドロフランを用いて GPC 分析、マススペクトル（FAB-MS）分析によって分析した結果、この化合物は下記式（7）

【0060】

【化 12】

30★以外は合成例 1 と同様にエポキシ化反応を行ない下記式（8）

【0062】

【化 13】

40 フサ 5.9.3 部を仕込み、90 °C に加熱し、反応混合物を溶解した。次いで、60 °C に冷却し、トリフェニルフオロスフィン 1.7 部を仕込み、95 °C に昇温し、95 °C で反応を行ない、反応後の酸価 (mgKOH/g) が 1.0 以下 (約 3.2 時間) になったら 60 °C まで冷却し、次いでテトラヒドロ無水フタル酸 139.5 部、カルビトールアセテート 52.6 部及びソルベントナフサ 22.5 部を仕込み、90 °C に昇温し、90 °C で反応を行ない、酸価が 100 (溶剤を除いた固型分酸価 (mgKOH/g)) になるまで反応を行ない不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂 (A-1) を得た。樹脂 (A-1) の重量平均分子量 (固型分

50

のみ)は約2500であり、粘度(25°C、ボイズ)は300ボイズであった。

【0065】合成例4

合成例2で得たエポキシ樹脂(a-2)293部、アクリル酸72.0部、メチルハイドロキノン0.28部、ソルベントナフサ137.7部及びカルビトールアセテート59部を仕込み、90°Cまで加熱し、反応混合物を溶解した。次いで60°Cで冷却し、トリフェニルfosフィン1.7部を仕込み、95°Cに昇温し、95°Cで反応を行ない反応液の酸価(mgKOH/g)が1.0以下(約32時間)になつたら60°Cまで冷却し、次いで無水コハク酸74.8部、ソルベントナフサ12.1部及びカルビトールアセテート28.2部を仕込み、90°Cまで昇温し、酸価が9.5(溶剤を除いた固型分酸価)になるまで反応を行ない不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(A-2)を得た。このものの重量平均分子量(固型分のみ)は約1700であり、粘度(25°C、ボイズ)は、24.5ボイズであった。

【0066】実施例1~3、比較例1、2

表1に示す配合組成(数値は重量部である。)に従って組成物を配合し、3本ロールミルで混練し調製した。これをスクリーン印刷法により100メッシュのポリエスチルスクリーンを用いて20~30μmの厚さになるようバターン形成されている銅張ポリイミドフィルム基板(銅厚/12μm・ポリイミドフィルム厚/25μm)に全面塗布し塗膜を80°Cの熱風乾燥器で30分乾燥させる。次いで、レジストバターンを有するネガフィルムを塗膜に密着させ紫外線露光装置(株)(オーク製作所、型式HMW-680GW)を用いて、紫外線を照射した(露光量500mJ/cm²)。1.5%炭酸ソーダ水溶液で60秒間、2.0kg/cm²のスプレー圧で現像し、未露光部分を溶解除去した。得られたものについて後述のとおり現像性および光感度の評価を行つた。その後、150°Cの熱風乾燥器で40分加熱硬化を行ない、得られた硬化膜を有する試験片について、後述のとおり密着性、鉛筆硬度、耐溶剤、耐酸性、耐熱性、耐屈曲性の試験を行なつた。それらの結果を表1に示す。なお、試験方法及び評価方法は次のとおりである。

〈現像性〉下記の評価基準を使用した。

【0067】○····現像時、完全にインキが除去され、現像できた。

【0068】△····現像時、わずかに残渣のあるもの。

【0069】×····現像時、現像されない部分がある。

【0070】(光感度)乾燥後の塗膜に、ステップタブレット21段(ストファー社製)を密着させ積算光量5*

* 0.0mJ/cm²の紫外線の照射露光する。次に1%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、2.0kg/cm²のスプレー圧で現像し、現像されずに残った塗膜の段数を確認する。下記の基準を使用した。

【0071】○····9段以上。

【0072】△····6~8段。

【0073】×····5段以下。

【0074】(密着性) JIS K5400に準じて、試験片に1mmのごばん目を100ヶ作りセロテープに10よりビーリング試験を行つた。ごばん目の剥離状態を観察し、次の基準で評価した。

【0075】○····100/100で剥れのないもの。

【0076】△····50/100~90/100。

【0077】×····0/100~50/100。

【0078】(鉛筆硬度) JIS K5400に準じて評価を行つた。

【0079】(耐溶剤性) 試験片をイソプロピルアルコールに室温で30分間浸漬する。外観に異常がないか確認した後、セロテープによるビーリング試験を行い、次の基準で評価した。

【0080】○····塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの。

【0081】×····塗膜にフクレや剥離のあるもの。

【0082】(耐酸性) 試験片を10%塩酸水溶液に室温で30分間浸漬する。外観に異常がないか確認した後、セロテープによるビーリング試験を行い、次の基準で評価した。

【0083】○····塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの。

【0084】×····塗膜にフクレや剥離のあるもの。

【0085】(耐熱性) 試験片にロシン系ラックスを塗布し260°Cの半田槽に5秒間浸漬した。これを1サイクルとし、3サイクル繰り返した。室温まで放冷した後、セロテープによるビーリング試験を行い、次の基準で評価した。

【0086】○····塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの。

【0087】×····塗膜にフクレや剥離のあるもの。

【0088】(耐屈曲性) JIS K5400に準じて行った。試験片を用いて、心棒の直径は2mmとし、クラック発生の有無を観察した。

【0089】

【表1】

表1-1

実施例

(9)

特開平9-211860

15

16

合成例3で得た不飽和基含有 ポリカルボン酸樹脂(A-1)	6.9	3.5
合成例4で得た不飽和基含有 ポリカルボン酸樹脂(A-2)	6.4	3.4
KAYARAD ZBR *1		
KAYARAD PCR *2		
U-200AX *3	5.0	5.0
M-325 *4	3.5	3.5
KAYARAD DPHA *5	3.5	
イルガキュア-907 *6	3.0	3.0
KAYACURE DETX-S *7	0.5	0.5
KAYACURE BMS *8	1.0	1.0
R-1415-1 *9	10.0	
EXA-4800 *10	10.0	10.0
ジシアソジアミド(エポキシ硬化剤)	0.5	0.5
シリカ(無機充填剤)	10.0	10.0
フタロシアニングリーン(顔料)	0.5	0.5
アエロジル#200	*11 1.0	1.0
モダフロー	*12 1.0	1.0
現像性	○	○
光感度	○	○
密着性	○	○
鉛筆硬度	5H	5H
耐屈曲性	クラックナシ	クラックナシ

表1-2

比較例

1 2

合成例3で得た不飽和基含有 ポリカルボン酸樹脂(A-1)	6.9	
合成例4で得た不飽和基含有 ポリカルボン酸樹脂(A-2)	6.4	
KAYARAD ZBR *1		
KAYARAD PCR *2		
U-200AX *3	5.0	
M-325 *4	3.5	
KAYARAD DPHA *5	3.5	
イルガキュア-907 *6	3.0	3.0
KAYACURE DETX-S *7	0.5	0.5
KAYACURE BMS *8	1.0	1.0
R-1415-1 *9	10.0	
EXA-4800 *10	10.0	
ジシアソジアミド(エポキシ硬化剤)	0.5	0.5
シリカ(無機充填剤)	10.0	10.0
フタロシアニングリーン(顔料)	0.5	0.5
アエロジル#200	*11 1.0	1.0
モダフロー	*12 1.0	1.0
現像性	△	○
光感度	×	○
密着性	○	○
鉛筆硬度	4H	7H

耐屈曲性

【0090】注)

*1) KAYARAD ZBR- : 日本化薬(株)製、ビスフェノールA型エポキシアクリレート(油化シェルエポキシ(株)製、エピコート1004にアクリル酸を反応させたもの)と無水コハク酸を反応させたもので、カルビトールアセテート24.5重量%及びソルベントナフサ10.5重量%含有し、固体分の酸価は、100mg KOH/gである。

*2) KAYARAD PCR- : 日本化薬(株)製、フェノールノボラック型エポキシアクリレート(日本化薬(株)製、EPPN-201にアクリル酸を反応させたもの)と無水コハク酸を反応させたもので、カルビトールアセテート24.5重量%及びソルベントナフサ10.5重量%含有し、固体分の酸価は、100mg KOH/gである。

*3) U-200AX : 新中村化学工業(株)製、ウレタンアクリレート。

*4) M-325 : 東亜合成化学工業(株)製、カブロラクトン変性トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート。

5) KAYARAD DPHA : 日本化薬

	実施例			比較例	
	1	2	3	1	2
耐溶剤性	○	○	○	×	○
耐酸性	○	○	○	×	○
耐熱性	○	○	○	×	○

*6) 表1の評価結果から明らかなように、本発明の樹脂組成物及びその硬化物は、現像性、感光性に優れ、その硬化物は、耐熱性、耐屈曲性、耐溶剤性、耐酸性等に優れている。

*7) 表1

*8) 本発明の新規な樹脂組成物は、現像性、感光性に優れ、得られた硬化物が耐屈曲性に優れ、密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐湿性等も十分に満足するものであり、プリント配線基板用液状レジストインキ樹脂組成物、コーティング剤、接着剤等として好適なものである。

クラックナシ クラック発生

*9) 薬(株)製、ジベンチエリスリトールベンタ及びヘキサエポキシの混合物。

*10) イルガキュア-907 : チバ・ガイギー社製、光重合開始剤、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパン。

*11) KAYACURE DETX-S : 日本化薬(株)製、光重合開始剤、2, 4-ジエチルチオキサン。

*12) KAYACURE BMS : 日本化薬(株)製、光重合開始剤、4-ベンゾイル-4'-メチルフェニルサルファイド。

*13) R-1415-1 : エー・シー・アール(株)製、ゴム変性エポキシ樹脂。

*14) EXA-4800 : 大日本インキ工業(株)製、ビスフェノールS型エポキシ樹脂。

*15) アエロジル#200 : 日本アエロジル(株)製、無水シリカ。

*16) モダフロー : モンサント(株)製レベリング剤。

*17)

フロントページの続き

(51) Int.C1.6

H05K 3/28

識別記号

府内整理番号

F I

H05K 3/28

技術表示箇所